

English Abstract of DE4202320

In impregnation of substrates, the impregnant is taken up in a super-critical fluid and the substrate is contacted with the fluid. During and/or after the contact, the fluid is converted to the sub-critical state. Impregnation is at 10-300 (32-180) °C and 60-400 (140-300) bars. The supercritical fluid is an alkane, esp. ethane, propane or pentane, NH₃, a fluorochloroalkane, CO₂ and/or CO, opt. contg. 1-10 (2-5) vols.% of a moderator. The impregnants are preservatives, light protectants, plasticisers, hydrophobising or hydrophilising agents, antistatics, anti-parasite agents, bactericides, bacteriostats, perfumes, flavourings, and/or dyes. After the given time of application, the pressure is reduced in stages.

USE/ADVANTAGE - The process is environment-friendly, uses no organic solvent, and gives a substrate free from residues of fluid. The fluid and residual impregnant can be collected and re-used. Claimed substrates are natural substrates, ceramics, leather, paper, wood, books, antiquities, cereals, plant seeds, seed corn, foods, luxuries, medicaments or carriers for medicaments, pharmaceuticals or pharmaceutical additives, rubber, synthetics, waxes and soaps. Cigarettes can be impregnated with flavourings or aromas, and cosmetics, lipsticks, fashion trimmings and souvenirs can be impregnated with perfumes or dye



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 42 02 320 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 02 320.3
㉔ Anmeldetag: 29. 1. 92
㉕ Offenlegungstag: 5. 8. 93

㉑ Int. Cl.⁵:
B 05 D 7/00
B 05 D 7/06
B 05 D 7/12
B 05 D 7/24
C 04 B 41/81
B 27 K 3/08
D 21 H 25/18
A 01 C 1/00
A 23 P 1/08
A 61 K 9/00
C 11 D 13/08
// A23G 3/30,3/00,
C11C 5/00,A23L
1/09,1/36,A21D
15/08

DE 42 02 320 A 1

㉑ Anmelder:

Knittel, Dierk, Dr., 4050 Krefeld, DE; Saus, Wolfgang,
Dipl.-Chem., 4048 Grevenbroich, DE; Benken, Rainer,
Dr., 4154 Tönisvorst, DE; Buschmann, Hans-Jürgen,
Dr., 4150 Krefeld, DE; Schollmeyer, Eckhard, Prof.
Dr., 4152 Kempen, DE

㉒ Vertreter:

von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Fues, J.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer,
G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J., Dipl.-Ing.; Jönsson,
H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meyers, H., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Weber, T., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte, 5000 Köln

㉓ Erfinder:

gleich Anmelder

㉔ Verfahren zum Imprägnieren von Substraten

㉕ Es wird ein Verfahren zum Imprägnieren von Substraten
beschrieben, bei dem man ein Imprägniermittel in einem
Fluid aufnimmt und das Substrat dann mit dem Fluid für eine
bestimmte Zeit in Kontakt bringt. Als Fluid verwendet man
ein überkritisches Fluid, wobei man das Fluid während bzw.
nach der Imprägnierung anschließend in den nicht kritischen
Zustand überführt.

DE 42 02 320 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1.

Um Substrate, wie beispielsweise Halb- oder Fertigzeugnisse aus Leder, Papier, Holz o. dgl., gegen äußere Einflüsse zu schützen, ist es bekannt, diese Substrate mit einem Imprägniermittel zu versehen. Ebenso können auf Substrate Imprägniermittel aufgetragen werden, die entsprechende Wirkstoffe enthalten, um so dem imprägnierten Substrat bestimmte Eigenschaften zu verleihen. Um derartige Imprägniermittel auf die Substrate aufzubringen, werden die Mittel in der Regel in organischen Lösungsmitteln gelöst und gelangen dann mit dem Substrat in Kontakt.

Die Verwendung derartiger Lösungsmittel beinhaltet jedoch einige Probleme. So sind bei ihrer Anwendung eine Reihe von Sicherheitsvorschriften zu beachten, wodurch teilweise ein nicht unerheblicher Aufwand erforderlich wird. Abhängig von dem eingesetzten Lösungsmittel kann zusätzlich eine Gefährdung sowohl des Arbeitsplatzes als auch eine ökologische Gefährdung der Umwelt auftreten. Darüber hinaus können nach der Imprägnierung an dem Substrat Lösungsmittelreste durch Adsorption oder Absorption haften bleiben, was insbesondere dann sehr bedenklich ist, wenn es sich hierbei um toxische Lösungsmittel handelt und die Substrate für den menschlichen oder tierischen Verzehr geeignet sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zum Imprägnieren von Substraten zur Verfügung zu stellen, bei dem besonders umweltschonend entsprechende Imprägniermittel auf Substrate aufgetragen werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Imprägnieren von Substraten sieht vor, daß man das Imprägniermittel in einem Fluid aufnimmt und danach das Substrat mit dem Fluid für eine bestimmte Zeit in Kontakt bringt. Als Fluid verwendet man mindestens ein überkritisches Fluid, das man nach Verstreichen der bestimmten Zeit in den nicht kritischen Zustand überführt. Mit anderen Worten wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das bei dem Stand der Technik eingesetzte Lösungsmittel durch ein überkritisches Fluid ersetzt. Hierbei dient das überkritische Fluid, das auch als superkritisches Fluid oder überkritisches bzw. superkritisches Gas bezeichnet wird, als Trägermedium für das auf das Substrat aufzutragende Imprägniermittel. Unter überkritischem Fluid sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung solche ursprünglich gasförmige oder flüssige Systeme zu verstehen, die durch entsprechende Erhöhung des Druckes und Erhöhung der Temperatur über ihren kritischen Punkt, der für jedes Fluid eine charakteristische Größe ist, gebracht werden. Hierbei weist dann ein derartiges überkritisches Fluid annähernd die Viskosität eines Gases und eine Dichte auf, die näherungsweise mit der Dichte des entsprechend verflüssigten Gases vergleichbar ist. Dies führt dazu, daß ein überkritisches Fluid hervorragende Löseeigenschaften in Bezug auf eine Vielzahl von Imprägniermitteln und auf Grund seiner gasähnlichen Viskosität ein ausgezeichnetes Durchdringungsvermögen von Substraten besitzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. Bedingt dadurch, daß das erfindungs-

gemäße Verfahren auf organische Lösungsmittel verzichtet und statt dessen überkritische Fluida einsetzt, sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die beim Stand der Technik erforderlichen Sicherheitsvorschriften auf ein Minimum reduziert. Des weiteren kann es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht zu einer Ad- bzw. Absorption von zum Auftragen der Imprägniermittel eingesetzten Lösungsmitteln kommen, da die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten überkritischen Fluida durch eine relativ einfach durchzuführende Druckabsenkung bzw. Temperaturerhöhung oder durch eine entsprechende Volumenvergrößerung in den gasförmigen Zustand überführt werden, wodurch erreicht wird, daß eventuell am Substrat adsorbierte Reste der Fluida in den Gaszustand überführt werden und somit das entsprechend imprägnierte Substrat absolut frei von Fluidrückständen ist. Auch kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das jeweils eingesetzte Fluid relativ einfach aufgefangen und somit erneut zur Imprägnierung verwendet werden.

Des weiteren weist das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil auf, daß in dem Fluid vorhandene Imprägniermittel-Reste einfach und ohne Probleme wieder verwendet werden können, wobei hierzu lediglich erforderlich ist, eine Änderung des Druckes, der Temperatur und/oder des Volumens durchzuführen. Hierbei fällt dann das Imprägniermittel als entsprechende Substanz an, während das Fluid gasförmig entweicht und entsprechend aufgefangen und ggf. wiederverwendet werden kann.

Grundsätzlich richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Temperatur, bei der die Imprägnierung durchgeführt wird, nach dem jeweils eingesetzten Fluid und der Temperaturbeständigkeit des jeweils zu imprägnierenden Substrates. Üblicherweise führt man die Imprägnierung bei einer Temperatur zwischen etwa 10°C und etwa 300°C, vorzugsweise zwischen etwa 32°C und 180°C, durch.

Bezüglich des Druckes ist festzuhalten, daß dieser von der jeweils ausgewählten Temperatur sowie dem jeweils eingesetzten Fluid abhängt. Hierbei gelangen Drücke zur Anwendung, die zwischen etwa 60 bar und etwa 400 bar, vorzugsweise zwischen etwa 140 bar und etwa 250 bar, liegen.

Die Auswahl des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Fluids richtet sich einerseits nach dem jeweils aufzutragenden Imprägniermittel, d. h. der Löslichkeit in dem jeweiligen Fluid, und andererseits danach, ob das Substrat auch in dem jeweils ausgewählten Fluid unlöslich ist. Unter Berücksichtigung dieser beiden Kriterien kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren grundsätzlich jedes Fluid eingesetzt werden. Vorzugsweise werden hierfür als überkritisches Fluid Alkane, insbesondere Ethan, Propan oder Pentan, Ammoniak, Fluor-Chlor-Alkane, und/oder Kohlenmonoxid jeweils alleine oder in Mischung miteinander eingesetzt. Besonders geeignet ist es jedoch, wenn man als überkritisches Fluid Kohlendioxid verwendet, da dieses Fluid toxikologisch und ökologisch unbedenklich ist.

Soll beispielsweise mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ein unpolares Imprägniermittel aufgetragen werden, so eignen sich hierfür Alkane, vorzugsweise Ethan, wobei in diesem Fluid Temperaturen von oberhalb etwa 35°C und ein Druck von etwa oberhalb 50 bar bevorzugt wird. Bei Propan liegen die entsprechenden Temperaturen oberhalb von etwa 100°C und der Druck oberhalb von etwa 42 bar, während das überkritische Fluid Pentan, das ebenfalls zur Applikation von unpolare-

ren Imprägniermitteln eingesetzt wird, Temperaturen von oberhalb etwa 197°C und Drücke oberhalb von etwa 34 bar erfordert.

Das überkritische Fluid Trifluor-Chlor-Ethan, das im Vergleich zu den vorstehend genannten Alkanen polarer ist, erlaubt Imprägnierungen mit polareren Imprägniermitteln, wobei die entsprechenden Temperaturen hier oberhalb von 29°C und der entsprechende Druck oberhalb von etwa 38 bar liegt.

Bei Auswahl des überkritischen Fluids Ethylen werden Imprägniertemperaturen oberhalb von 9°C und Imprägnierdrücke oberhalb von 50 bar bevorzugt, während das polare überkritische Fluid Ammoniak Temperaturen oberhalb von 132°C und einen Druck oberhalb von etwa 120 bar erfordert.

Besonders gute Ergebnisse in Bezug auf die Imprägnierung erzielt man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, wenn man mit überkritischem Kohlendioxid arbeitet, wobei in diesem überkritischem Fluid die Temperaturen oberhalb von 32°C und die Drücke oberhalb von 74 bar liegen. Überraschend konnte festgestellt werden, daß dieses überkritische Fluid sehr gute Löseigenschaften für eine Vielzahl von Imprägniermitteln aufweist, ohne das es dabei zu unerwünschten Eigenschaftsveränderungen des Substrates kommt. Des weiteren ist dieses überkritische Fluid Kohlendioxid untoxisch, so daß bei einer Undichtigkeit in dem jeweils zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Autoklaven keine nennenswerte Gefahr auftritt. Auch steht dieses überkritische Fluid in den erforderlichen Mengen aus natürlichen Quellen zur Verfügung, so daß bei Verwendung von Kohlendioxid keine zusätzliche Umweltbeeinträchtigung auftritt.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß man dem überkritischen Fluid einen Moderator zusetzt, um hierdurch zu erreichen, daß das jeweilige Imprägniermittel besser in dem überkritischen Fluid löslich ist. Durch Zugabe des Moderators läßt sich die Polarität des überkritischen Fluids in beliebiger Weise ändern. Soll beispielsweise die Polarität des überkritischen Fluids erhöht werden, so werden Moderatoren eingesetzt, die von Hause aus schon polar sind, wie beispielsweise Wasser oder wässrige Salzlösungen. In gleicher Weise kann durch Zusatz von Moderatoren die Polarität des Fluids verringert werden, so z. B. durch Zusatz von Alkanen zu polaren Fluida, wie beispielsweise Ammoniak.

Üblicherweise liegen die Konzentrationen der zuvor vorgenannten Moderatoren in dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch zwischen etwa 1 Vol.% und etwa 10 Vol.%, vorzugsweise zwischen etwa 2 Vol.% und etwa 5 Vol.%, bezogen auf das Volumen des jeweils verwendeten Fluids bzw. Fluidgemisches.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl als Substrat Zwischenprodukte als auch Fertigprodukte behandelt werden. Besonders erfolgreich läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren bei natürlichen Substraten, wie insbesondere Leder, Papier, Holz oder poröser Keramik, anwenden, wie dies nachfolgend noch an Hand der Ausführungsbeispiele belegt ist. Auch konnte festgestellt werden, daß wertvolle Antiquitäten, wie beispielsweise Bücher oder Holzantiquitäten, dauerhaft gegen Umwelteinflüsse geschützt werden, ohne das es dabei zu einer unerwünschten Schädigung dieser Antiquitäten kommt. Des weiteren werden sogar bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens biologische Schädlinge, wie beispielsweise Holzwürmer, abgetötet.

Ebenso läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch bei Gummiartikeln oder sonstigen Kunststoffen einsetzen, um diese Substrate im nachhinein mit geeigneten Weichmachern zu imprägnieren, um so etwa alterungsbedingte Versprödungen zu kompensieren.

Eine weitere Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß man Saatgut mit entsprechenden Produkten imprägniert, um so beispielsweise die Lagerfähigkeit dieses Saatgutes zu verbessern.

Eine besonders bevorzugte Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, pharmazeutische Wirkstoffe in einfacher und schonender Weise auf einem geeigneten Trägersubstrat abzulagern oder in ein geeignetes Trägersubstrat einzubringen. Durch Variation des Fluids, der Temperatur, des Druckes, der Behandlungszeit und des Substrats ist es dann möglich, die hier eingesetzten Trägersubstrate mit entsprechenden pharmazeutisch aktiven Wirkstoffen in vorgegebener Menge zu imprägnieren.

Insbesondere in den Fällen, wenn bei Kombinationspräparaten stark differierende Konzentrationen an pharmazeutischen Wirkstoffen zu applizieren sind, läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders wirkungsvoll einsetzen. Hier wird dann jeder Wirkstoff aus dem für ihn spezifischen Fluid appliziert, wobei die Auswahl der Fluida dann so gewählt wird, daß jeder Wirkstoff nur in einem speziellen Fluid löslich und in den anderen Fluida nicht oder nur schwer löslich ist.

Im Lebensmittelbereich können entsprechende Produkte, wie beispielsweise Zigaretten, Kekse, Dropse o. dgl., nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit entsprechenden Geschmacksstoffen oder Aromen imprägniert werden. Hier weist dann das erfindungsgemäße Verfahren den bereits eingangs beschriebenen Vorteil auf, daß es auf untoxische Fluida, wie insbesondere Kohlendioxid, zurückgreifen kann, da die überkritischen Fluida nach der Imprägnierung rückstandsfrei in den entsprechenden Gaszustand überführt werden. Hierdurch wird sichergestellt, daß die so behandelten Produkte frei von Lösungsmitteln sind.

Des weiteren läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls bei Seifen, Wachsen o. dgl. anwenden, um so Parfüm oder Farbstoffe aufzubringen. Auch hier zeigt sich insbesondere dann die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem Stand der Technik in den Fällen, wenn solche Produkte, wie beispielsweise Seifen, Kosmetika, Lippenstifte o. dgl., die in direktem Kontakt mit der menschlichen Haut gelangen, absolut lösungsmittelfrei mit entsprechenden Imprägniermitteln, wie beispielsweise Parfüm oder Farbstoffe, versehen werden können.

Ebenso können Modeschmuck oder sonstige Souvenirgegenstände, die vorzugsweise aus Kunststoffen bestehen, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Parfüm, Farbstoffen oder sonstigen Imprägniermitteln imprägniert werden.

Die zuvor beschriebenen Anwendungsfälle des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen alle den weiteren entscheidenden Vorteil auf, daß die jeweils gewünschte Eigenschaftsveränderung gezielt und erst unmittelbar vor der Verwendung der entsprechenden Produkte erzeugt werden können. Hierin ist ein weiterer wirtschaftlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zu sehen, da eine aufwendige Lagerhaltung der Fertigprodukte entfallen kann und andererseits bei Modeartikeln, die starken geschmacklichen Schwankungen unterliegen, keine unverkäuflichen Restposten entstehen.

Bezüglich der Imprägniermittel, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf die Substrate aufgetragen werden, ist festzuhalten, daß sich diese Imprägniermittel nach der jeweiligen Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der dadurch erzielten erwünschten Eigenschaftsänderungen des Substrates richtet. Besonders erfolgreich sind hier Konservierungsmittel, Flamm-
5 schutzmittel, Lichtschutzmittel, Weichmacher, Hydrophobierungsmittel, Hydrophilierungsmittel, Antistatika, Antischädlingsmittel, Bakterizide, Bakteriostatika, Parfüme, Farbstoffe, Geschmacks- und/oder Riechstoffe auf die verschiedenen, vorstehend genannten Substrate sowie pharmazeutische Wirkstoffe auf entsprechende Trägerstoffe aufgetragen worden.

Eine besonders geeignete Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß man zur Imprägnierung der Substrate mit dem Imprägniermittel den Druck des überkritischen Fluids stufenweise absenkt. Hierdurch wird die Löslichkeit des Imprägniermittels in dem überkritischen Fluid derart verschlechtert, daß das Imprägniermittel von dem Substrat ab-
10 bzw. absorbiert wird. Vorzugsweise senkt man den Druck in 4 bis 20 Stufen um einen Wert zwischen 5 bar und 20 bar je Stufe ab. Zusätzlich zu dieser Druckabsenkung oder anstelle der Druckabsenkung besteht auch die Möglichkeit, die Temperatur derart zu verändern, daß die Löslichkeit des Imprägniermittels in dem überkritischen Fluid entsprechend verschlechtert wird. Dies führt dann auch zu einer entsprechenden Imprägnierung des Substrates mit dem Imprägniermittel.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

Imprägnierung von Büchern

Ein Miniatur-Lexikon (Langenscheidts, "Rechtschreibung") von 40,153 g wurde im zusammengepreßten Zustand in eine Hülse eines Laborautoklaven gegeben. Auf dem Boden des Autoklaven befand sich 1 g tert. Butylhydroxyanisol (BHA, Antioxidans). Ohne Rühren wurden in den Autoklaven Kohlendioxid bei 40°C eingeführt. Der Autoklav wurde auf 120—122°C bei einem Kohlendioxid-Druck von 250—270 bar gebracht und dort für eine Stunde so belassen. Anschließend wurde bis auf 100 bar in 12 Schritten während einer Gesamtzeit von 30 Minuten expandiert. Der Autoklav wurde hiernach von 100 bar während 4 Minuten auf Normaldruck gebracht.

Anhand von Blindversuchen konnte festgestellt werden, daß das Papier vor der Imprägnierung kein Butylhydroxyanisol enthielt.

Nach der Behandlung wog das Buch 40,09 g, d. h. das ursprünglich am Papier adsorbierte Wasser war durch die Behandlung weggetrocknet. Aus der Mitte des Buches wurden 24 Buchseiten entnommen, deren Ränder beschnitten wurden, so daß 3 g Papier resultierte. Dieses Papier wurde mit Essigsäureethylester extrahiert. Dünnschichtchromatographisch konnte in diesem Extrakt qualitativ Butylhydroxyanisol nachgewiesen werden. Die gaschromatographische Bestimmung des Butylhydroxyanisols ergab, daß 2,4 Gew.% Butylhydroxyanisol in dem aus der Mitte des Buches entnommenen Papier enthalten waren. Das nach der Behandlung gas-

förmig abgelassene Kohlendioxid wies kein Butylhydroxyanisol auf.

Ausführungsbeispiel 2

Imprägnieren von Holz

Zwei Holzstücke von 11,26 g bzw. 11,22 g (Durchmesser je 22,5 mm) wurden in die Hülse eines Laborautoklaven gegeben. Auf dem Boden des Laborautoklaven befand sich 1 g tert. Butylhydroxyanisol. Ohne Rühren wurde Kohlendioxid bei 40°C zugegeben. Der Autoklav wurde auf 120—122°C bei einem Kohlendioxid-Druck von 250—270 bar gebracht. Nach einer Verweilzeit von 1 Stunde wurde der Autoklav bis auf 100 bar in 12 Schritten (13 bar pro Schritt, Schrittdauer 4 Min.) expandiert. Der Restdruck wurde, wie vorstehend beschrieben, in einer Stufe abgelassen.

Nach der Behandlung wogen die Holzstücke nunmehr 10,94 g bzw. 10,97 g.

Von den äußeren Lagen wurden zunächst 2 Schichten a 3 mm abgespant. Der dann verbleibende Restkern wurde in 3 Proben unterteilt, wobei jede Probe mit Essigsäureethylester extrahiert wurde. Dünnschichtchromatographisch konnte in jedem Extrakt Butylhydroxyanisol qualitativ nachgewiesen werden. Die quantitative gaschromatographische Bestimmung an den Extrakten ergab über den Holzquerschnitt folgende Werte:

Innenlage 0,057 mg BHA/cm³ Holz,

Mittellage 0,063 mg BHA/cm³ Holz,

Außenlage 0,124 mg BHA/cm³ Holz.

In dem Holz war vor der Behandlung kein Butylhydroxyanisol (BHA) enthalten. Ebenfalls wies das für die Imprägnierung verwendete Kohlendioxid nach der Expansion im gasförmigen Zustand kein Butylhydroxyanisol auf.

Ausführungsbeispiel 3

Abtötung von Holzwürmern

Ein mit Holzwürmern befallenes Holz wurde wie in Beispiel 2 behandelt. Nach der Behandlung konnte mikroskopisch festgestellt werden, daß die Holzwürmer abgetötet waren.

Ausführungsbeispiel 4

Imprägnieren von Holz mit Silikonöl

Zwei Holzstücke (10,33 g, 6,27 g) wurden, wie in Beispiel 2 beschrieben, behandelt, wobei jedoch hier anstelle des Butylhydroxyanisols als Imprägniermittel Silikonöl AK10 (Fa. Wacker) eingesetzt wurde. Nach der Imprägnierung wiesen die Holzstücke ein reduziertes Gewicht (10,16 g bzw. 6,18 g) auf, was auf eine Entwässerung des Holzes zurückgeführt wird. Die äußere Oberfläche der Holzstücke wurden abgetragen und der Kern mit Essigsäureethylester extrahiert. In dem Extrakt konnte mittels FT-IR-Analyse Silikonöl qualitativ nachgewiesen werden.

Anhand von Blindversuchen konnte festgestellt werden, daß das eingesetzte unbehandelte Holz keinerlei Silikonöl-Bestandteile aufwies.

Ausführungsbeispiel 5

Imprägnieren von Ton

Tonscherben wurden, wie vorstehend bei Beispiel 4 beschrieben, mit Silikonöl AK10 (Fa. Wacker) imprägniert. Die Scherben wurden anschließend von außen mit Ethanol abgespült und hiernach mit Essigsäureethylester extrahiert. Im Extrakt wurde quantitativ der Silikonölgehalt festgestellt. Er betrug 1 Gew.%. 5

Ausführungsbeispiel 6

Imprägnieren von Genußmitteln

In einen Labor-Autoklaven wurden Kaugummi sowie Fruchtbombons gegeben. Der Boden des Labor-Autoklaven war mit 2 g Citronenöl beschickt. Der Autoklav wurde bei 40°C mit Kohlendioxid gefüllt und unter Rühren auf 50°C und 280 bar gebracht. Nach einer Verweilzeit von 1 Stunde wurde der Druck bei 45°C auf Atmosphärendruck gebracht. 10

Sowohl das Kaugummi als auch die Fruchtbombons dufteten intensiv nach Citronenöl. Nach dem äußerlichen Abspülen mit Ethanol wiesen beide Genußmittel zusätzlich zu ihrem Originalgeschmack noch einen deutlichen Zitronengeschmack auf. 15

Ausführungsbeispiel 7

Imprägnieren von Seife, Würfelzucker, Kerzen, Kekse und Bimsschwamm

Wie vorstehend in dem Ausführungsbeispiel 6 beschrieben, wurde Würfelzucker, Seife, Kekse mit Citronenöl imprägniert, wobei jedoch abweichend von Ausführungsbeispiel 6 die Temperatur während der Imprägnierung 75°C betrug. 20

Des Weiteren wurden nach der vorstehend beschriebenen Vorschrift Kerzen und Bimsschwamm bei 50°C mit Citronenöl imprägniert. 25

In beiden Fällen betrug der Druck 280 bar und die Behandlungszeit 1 Stunde.

Die sensorische Prüfung (Geschmack bzw. Duft) ergab, daß die imprägnierten Substrate eindeutig nach Citronenöl schmeckten bzw. rochen. 30

Ausführungsbeispiel 8

Imprägnieren von geschälten Haselnüssen und Teebeuteln

Wie vorstehend in Ausführungsbeispiel 6 beschrieben, wurden geschälte Haselnüsse und Teebeutel bei 95°C und einem Druck von 280 bar mit Citronenöl imprägniert. Die Behandlungszeit betrug 1 Stunde. Nach Abkühlen auf 45°C wurde der Druck auf Atmosphärendruck gebracht. 35

Die behandelten Substrate (Teebeutel, geschälte Haselnüsse) wurden hiernach mit Ethanol abgespült. Nach Trocknung roch der in den Teebeuteln befindliche Tee intensiv nach Citronenöl, während die Haselnüsse schwächer nach Citronenöl rochen und schmeckten. 40

Ausführungsbeispiel 9

Imprägnieren von Arzneimittelkapseln

12 Gelatinekapseln wurden mit Gelatinepulver als Füllstoff befüllt (Füllmasse 230–240 mg). In einem Labor-Autoklaven wurden die Kapseln in einen Trägerkorb eingelegt. Der Boden des Labor-Autoklaven war mit 1 g Vitamin E beschickt. Der Autoklav wurde bei einem Druck von 250–270 bar und bei einer Temperatur von 55–58°C mit Kohlendioxid beaufschlagt. Nach einer Behandlungszeit von 45 Minuten wurde der Autoklav in 10-bar-Schritten expandiert, wobei jeder Schritt 3 Minuten dauerte. Aus den Kapseln wurde der Füllstoff entnommen und mit Ethanol extrahiert. Durch quantitative Analyse (UV-spektroskopisch) konnten pro Kapsel 2,5 mg Vitamin E nachgewiesen werden. 45

Ausführungsbeispiel 10

Imprägnieren von Saatgut

50 g Korn (Weizen, ganzes Korn) wurden in die Hülse eines Autoklaven eingefüllt. Der Boden des Autoklaven war mit 1 g Vitamin E beschickt. Bei einem Druck von 260–280 bar und einer Temperatur zwischen 55 und 58°C wurde die Probe eine Stunde lang mit Kohlendioxid behandelt. Anschließend wurde in 5- bis 8-bar-Schritten expandiert, wobei die Expansionszeit 4 Minuten pro Schritt betrug. Das imprägnierte Korn wurde äußerlich kurz mit Ethanol gespült, danach zerkleinert und das zerkleinerte Korn mit Ethanol bei Raumtemperatur extrahiert. Im Extrakt konnte UV-spektroskopisch 3 mg Vitamin E/g Korn nachgewiesen werden. 50

Aussaatversuche zeigten, daß die Keimfähigkeit derartiger behandelter Körner erhalten geblieben war.

Ausführungsbeispiel 11

Imprägnieren von Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid-Pulver (Solvic 374 MB, Fa. Solvay) wurde zu 0,5 mm starken Tabletten gepreßt und in einem Labor-Autoklaven mit Diisononylphthalat bei 120°C und 250 bar behandelt, wobei als Fluid Kohlendioxid eingesetzt wurde. Nach einer Behandlungszeit von einer Stunde wurde der Druck in 12 Stufen auf einen Druck von 100 bar expandiert. Die Tabletten wurden äußerlich mit Ethanol abgespült. Im Kern der Tabletten konnte qualitativ infrarot-spektroskopisch Diisononylphthalat nachgewiesen werden. 55

Ausführungsbeispiel 12

Imprägnieren von Leder, Gummi und Polypropylen

Handelsübliche Proben aus Leder, Gummi sowie Polypropylen wurden jeweils im Labor-Autoklaven bei 100°C und 250 bar mit Butylhydroxyanisol imprägniert. Als Fluid wurde überkritisches Kohlendioxid verwendet. Nach einer Behandlungszeit von 30 Minuten wurde der Druck innerhalb von 10 Minuten auf Normaldruck expandiert. 60

Die behandelten Substrate wurden äußerlich mit Ethanol abgespült. Hiernach wurden die Substrate mit Ethanol extrahiert. Dünnschichtchromatographisch konnte im Extrakt Butylhydroxyanisol qualitativ nachgewiesen werden. 65

Patentansprüche

1. Verfahren zum Imprägnieren von Substraten, bei

dem man das Imprägniermittel in einem Fluid aufnimmt und das Substrat dann mit dem Fluid für eine bestimmte Zeit in Kontakt bringt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Fluid ein überkritisches Fluid einsetzt und daß man während der Kontaktierung und/oder danach das Fluid in den unterkritischen Zustand überführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen zwischen 10°C und 300°C, vorzugsweise zwischen 32°C und 180°C, imprägniert.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Druck zwischen 60 bar und 400 bar, vorzugsweise zwischen 140 bar und 300 bar, imprägniert.

4. Verfahren nach den vorangehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß man als überkritisches Fluid Alkane, insbesondere Ethan, Propan oder Pentan, Ammoniak, Fluor-Chlor-Alkane, Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid jeweils allein oder in Mischung einsetzt.

5. Verfahren nach den vorangehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem überkritischen Fluid mindestens einen Moderator zusetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Moderator in dem überkritischen Fluid in einer Konzentration zwischen etwa 1 Vol.% und etwa 10 Vol.%, vorzugsweise zwischen etwa 2 Vol.% und etwa 5 Vol.%, vorhanden ist.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Substrat ein natürliches Substrat auswählt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Substrat ein Substrat aus Keramik, Leder, Papier oder Holz auswählt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat Bücher oder Antiquitäten sind.

10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat Körner, Pflanzensamen oder Saatgut ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Substrat Nahrungs- oder Genußmittel auswählt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Substrat Arzneimittel oder Arzneimittelträgerstoffe auswählt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Imprägniermittel pharmazeutische Wirkstoffe oder pharmazeutische Zuschlagstoffe auswählt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Substrat Gummi, Kunststoffe, Wachse oder Seifen auswählt.

15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Imprägniermittel Konservierungsmittel, Lichtschutzmittel, Weichmacher, Hydrophobierungsmittel, Hydrophilierungsmittel, Antistatika, Anti-Schädlingsmittel, Bakterizide, Bakteriostatika, Parfüme, Geschmacksstoffe, Riechstoffe und/oder Farbstoffe auswählt.

16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den Druck nach Ablauf der vorgegebenen Zeit stufenförmig absenkt.